



Eur päisches  
Patentamt

Eur pean  
Patent Office

Office eur péen  
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

PT 10  
JC821 U.S. PRO  
09/966115  
10/01/01  


Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99830189.9

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE, 10/04/00  
LA HAYE, LE





Eur päisches  
Patentamt

Eur pean  
Patent Office

Office eur péen  
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung  
Sheet 2 of the certificate  
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.: 99830189.9  
Application no.: 99830189.9  
Demande n°:

Anmelde tag:  
Date of filing: 01/04/99  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
PIRELLI PNEUMATICI Società per Azioni  
20126 Milano  
ITALY

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:  
Process for producing a silica-reinforced rubber compound

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:	Tag:	Aktenzeichen:
State:	Date:	File no.
Pays:	Date:	Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:  
B29B7/28, C08L21/00, B60C1/00

Am Anmelde tag benannte Vertragstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/B/E/CH/C/Y/DE/DK/ES/F/I/FR/G/B/G/R/I/E/IT/LI/LU/MC/NL/P/T/S/E  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

The original title of the application, Italian reads as follows:  
procedimento per la produzione di una mescola di gomma rinforzata con  
silice.



## **“PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI UNA MESCOLA DI GOMMA RINFORZATA CON SILICE”**

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la produzione di una mescola di gomma caricata con silice e più particolarmente ad un metodo di controllo dei parametri di processo durante la lavorazione meccanica di tale mescola in un mescolatore discontinuo chiuso.

Qui di seguito con l'espressione mescolatore discontinuo chiuso si intende indicare un dispositivo comprendente un contenitore chiuso al cui interno è alloggiata una coppia di rotori rotanti in sensi opposti fra loro per mescolare i vari ingredienti di una mescola. Il dispositivo comprende ulteriormente un cilindro pneumatico posto all'estremità superiore del contenitore, il cui pistone si muove sia verso l'alto per aprire il contenitore e consentire l'introduzione degli ingredienti della mescola da apposite tramogge di carico, sia verso il basso per esercitare una pressione sul materiale in lavorazione nel contenitore, al di sopra della coppia di rotori.

Un sistema pneumatico disposto all'estremità inferiore del contenitore consente, attraverso l'apertura di un'apposita bocca, lo scarico della mescola alla fine del ciclo di lavorazione.

Dispositivi del tipo sopra citato sono noti da tempo: in particolare sono identificati come "Banbury®" quei dispositivi che lavorano il materiale tramite una coppia di rotori di tipo tangenziale mentre sono indicati col nome di "Intermix®" differenti dispositivi che lavorano il materiale tramite una coppia di rotori compenetranti.

Una mescola di gomma preparabile con il procedimento dell'invenzione è del tipo comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile a caldo con zolfo, addizionata ad almeno una carica di silice e ad un agente legante della silice contenente almeno un atomo di zolfo.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con il termine di "base polimerica a catena insatura reticolabile" si intende indicare un qualsiasi polimero, o miscela di polimeri, non reticolato, naturale o sintetico, in grado di assumere tutte le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche tipiche degli elastomeri dopo reticolazione (vulcanizzazione) con sistemi a base di zolfo.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con il termine di carica rinforzante a base di "silice" si intende indicare un agente rinforzante a base di biossido di silicio (silice), silicati e loro miscele, avente un'area superficiale, misurata secondo il metodo BET, compresa fra 80 e 220 m<sup>2</sup>/g, preferibilmente fra 160 e 180 m<sup>2</sup>/g.

5 Come è noto, le mescole rinforzate con cariche di silice sono specialmente impiegate nella produzione di semilavorati di gomma per pneumatici, in particolare le fasce battistrada, in quanto tali mescole consentono di ridurre la resistenza al rotolamento del pneumatico allorquando la silice viene legata chimicamente alla base polimerica a seguito di reazioni successive con un agente legante formato da un silano.

10 La presente invenzione si basa sulla percezione del problema dell'uniformità e della ripetibilità delle caratteristiche meccaniche e reometriche di una mescola prodotta per quantitativi finiti e sequenziali come dipendente dal valore di determinati parametri di processo, continuamente variabili durante il processo.

In generale, si ritiene che le difficoltà di lavorazione delle mescole caricate con silice 15 dipendano dal fatto che una buona omogeneizzazione della silice nel polimero richiederebbe un'energica lavorazione meccanica, con conseguente sviluppo di elevate temperature, mentre la reazione del silano con il polimero e con la silice deve avvenire con temperature più contenute per non innescare la prematura reticolazione del silano.

Qui di seguito il materiale in lavorazione durante le varie fasi di mescolazione e di 20 raffreddamento sarà indicato con il nome di impasto, mentre l'impasto scaricato alla fine del ciclo di lavorazione, in genere dopo aggiunta anche del sistema vulcanizzante, sarà qui di seguito indicato con il nome di mescola.

Un procedimento generale per la lavorazione meccanica di una mescola di gomma con silice e silano è trattato nella pubblicazione "Silica based tread compounds: Background 25 and performances", pag.14 tav.IV, edita da DEGUSSA in occasione della conferenza Tyretech '96 svoltasi a Basilea il 28-29 Ottobre 1993.

Secondo questo procedimento la silice ed il silano sono contemporaneamente caricati nella mescola in lavorazione che viene impastata mantenendo la temperatura di lavorazione al di sotto di 160-165 °C per evitare, con il superamento di tale temperatura, 30 la reticolazione prematura del silano.

Il brevetto US 5.227.425 descrive un procedimento per la produzione di fasce battistrada

ottenute per mescolazione di una base polimerica, con un elevato contenuto di silice e l'aggiunta di un silano. La base polimerica è formata da un diene coniugato con un composto aromatico vinilico: il diene ha un contenuto di gruppi vinilici compreso tra 5% e 50%.

5 La base polimerica e la silice sono lavorati meccanicamente in un mescolatore discontinuo chiuso, o in un estrusore, fino a raggiungere una temperatura di almeno 130 °C, e preferibilmente compresa fra 145 °C e 180 °C, ma non eccedente 180 °C.

Secondo un altro procedimento, il polimero e la silice sono soggetti a lavorazione meccanica in due fasi distinte, separate da una fase di raffreddamento.

10 Nella prima fase di quest'ultimo procedimento la base polimerica, la silice e l'agente legante sono soggetti a lavorazione meccanica fino a raggiungere una temperatura maggiore di 145 °C, preferibilmente compresa fra 145 e 170 °C.

Tale impasto, dopo estrazione dal mescolatore, è raffreddato ad una temperatura inferiore a 100 °C e preferibilmente non superiore a 60 °C; segue poi una seconda fase di 15 lavorazione meccanica in un mescolatore discontinuo assieme ad altri ingredienti, esclusi gli agenti di vulcanizzazione, fino a raggiungere una temperatura sempre compresa fra 145 e 170 °C.

Successivamente l'impasto viene addizionato con il sistema vulcanizzante tramite una fase finale di lavorazione meccanica, in un mescolatore a due cilindri aperto, ad una 20 temperatura inferiore a 100 °C.

La domanda di brevetto italiano No. 95IT-MI000359A della stessa Richiedente descrive un procedimento in cui, allo scopo di migliorare la dispersione della silice nella base polimerica, prima si mescola la base polimerica con la silice in un mescolatore discontinuo chiuso fino a raggiungere una temperatura compresa fra 165° e 180°, quindi 25 si raffredda l'impasto fino a temperatura ambiente.

In una seconda fase si aggiunge il silano e si sottopone nuovamente l'impasto ad un'intima mescolazione, in un mescolatore discontinuo chiuso, fino a raggiungere la temperatura di 135 °C; successivamente si raffredda di nuovo l'impasto fino a temperatura ambiente.

30 In una fase finale si aggiungono gli ingredienti del sistema vulcanizzante e si procede ad una ulteriore mescolazione in un mescolatore discontinuo chiuso senza superare la

temperatura di 110 °C.

Si deve notare che le caratteristiche finali di una mescola pronta all'impiego, e di conseguenza la qualità del prodotto finito, non dipendono solo dalla sua ricetta ma anche, ed in larga misura, dalla costanza delle caratteristiche degli ingredienti utilizzati, che 5 possono invece variare carica per carica, e dalla costanza della particolare lavorazione subita, identificata dai valori dei parametri di processo, i quali possono anch'essi variare casualmente durante la lavorazione dell'impasto.

Per questo motivo, la buona qualità della mescola prodotta con processi che impiegano mescolatori discontinui viene ottenuta producendo inizialmente una mescola di prova e 10 verificando le caratteristiche di alcuni campioni di detta mescola dopo vulcanizzazione e poi, in caso di non accettabilità di una o più di tali caratteristiche, correggendo di volta in volta per tentativi successivi i valori dei vari parametri di processo fino a quando non si pervenga al risultato prefissato.

Infatti, dopo aver prefissato nel modo suddetto i valori dei vari parametri di processo, la 15 costanza delle caratteristiche della mescola prodotta, necessaria per garantire la rispondenza del prodotto ai requisiti richiesti, viene assicurata esercitando controlli ripetuti sulle caratteristiche sia dell'impasto sia della mescola finale.

Nella percezione della richiedente il problema da risolvere è ora quello di garantire la ripetibilità delle caratteristiche della mescola approvata, per tutte le mescole identiche 20 prodotte successivamente, lotto dopo lotto.

Attualmente, prima di approvare la mescola per l'uso successivo e di autorizzare la produzione di un nuovo lotto, si eseguono sulla mescola molteplici controlli delle relative caratteristiche fisico meccaniche; questo comporta lunghi tempi di attesa per conoscere i risultati delle prove e il rischio di aver prodotto consistenti quantità di materiale non 25 idoneo, da scartare, prima di poter accettare tale non idoneità.

In particolare, la valutazione del buon esito della lavorazione per quanto riguarda le mescole comprendenti silice e silano richiede un elevato numero di controlli sia sulla mescola cruda che vulcanizzata.

Va osservato infatti, che la mescola finale, per poter essere utilizzata in un pneumatico, 30 deve presentare una uniforme dispersione della carica di silice nella base polimerica, ottenibile durante la lavorazione dell'impasto nel mescolatore discontinuo, e deve avere

subito una corretta reazione chimica fra silice e silano.

La qualità e la variabilità del prodotto vulcanizzato, con le mescole caricate con silice e per ogni specifica formulazione di mescola, dipende in modo sensibile dal modo di esecuzione di queste fasi di processo, nel seguito rispettivamente indicate con i termini di "silicizzazione" e di "silanizzazione", non riscontrabili nella lavorazione di altri polimeri addizionati con ingredienti vari e cariche di rinforzo diverse dalla silice, ad esempio con le tradizionali cariche di nerofumo.

Procedendo con le verifiche sistematiche sulle mescole si è constatato che le caratteristiche di mescole considerate accettabili possono essere comprese all'interno di un ampio intervallo di valori; in sostanza si è riscontrata una grande variabilità di tali valori per cui può avvenire che due mescole, nominalmente uguali ma fabbricate in tempi successivi, pur avendo prestazioni di funzionamento soddisfacenti, in effetti presentino caratteristiche molto diverse fra loro.

Si deve peraltro osservare che il requisito di base per ogni determinato tipo di pneumatici è la ripetibilità delle prestazioni.

A puro titolo di esempio, il mercato chiede specificatamente pneumatici con prestazioni uniformi di "guidabilità", la quale dipende in buona parte dalla spinta di deriva sviluppata dal pneumatico.

La spinta di deriva dipende fra l'altro dal modulo dinamico della mescola battistrada, il cui valore è fortemente influenzato dalla variabilità dei parametri di processo che governano le suddette fasi, rispettivamente di "silicizzazione" e di "silanizzazione".

Purtroppo, come si è detto, il procedimento dello stato dell'arte, basato sul controllo a posteriori delle mescole prodotte, non consente di raggiungere, come si vorrebbe, in particolare per le mescole cui è specificatamente diretta la presente invenzione, un'elevata uniformità di prestazioni fra i prodotti incorporanti tali mescole, fabbricati in tempi successivi, a meno di un restringimento del campo di tolleranze ammesso, e quindi di un'elevata selezione delle mescole prodotte.

La Richiedente ha trovato possibile evitare il ricorso sistematico alla verifica di accettabilità degli impasti, e ridurre la molteplicità di prove sulla mescola, riducendo nel contempo la variabilità di caratteristiche fra i prodotti vulcanizzati incorporanti tali mescole, risolvendo il problema a monte, cioè garantendo la qualità della mescola cruda

tramite il controllo continuo del processo di lavorazione dell'impasto.

In un primo approccio al problema la richiedente aveva pensato che la soluzione potesse essere trovata nel definire un profilo ottimale della potenza assorbita e delle temperature sviluppate dall'impasto durante la sua lavorazione, in particolare nelle fasi di 5 "silicizzazione" e di "silanizzazione", e nel mantenere detto profilo entro i limiti prefissati governando il valore della potenza meccanica ceduta all'impasto, allo scopo di controllare la temperatura raggiunta dall'impasto.

Tuttavia, si è poi osservato che il controllo della potenza meccanica assorbita dal mescolatore non poteva da solo risolvere il problema in quanto, causa l'inerzia termica 10 dell'impasto e del sistema di rilevamento delle temperature, non era possibile avere un'indicazione precisa, in tempo reale, di quanto fosse effettivamente variata la temperatura in conseguenza di una programmata variazione della potenza meccanica conferita all'impasto, con il rischio che l'impasto avrebbe comunque potuto permanere per un certo tempo soggetto a valori di temperatura non adeguati al ciclo di lavorazione 15 in corso.

Ad esempio, un aumento della potenza meccanica conferita all'impasto in un preciso momento e per un prefissato periodo, pur provocando un aumento della temperatura, voluto e necessario in quella determinata fase di lavorazione dell'impasto, non escludeva che la suddetta variazione di temperatura in quel certo periodo di tempo avrebbe potuto 20 essere troppo elevata portando a valori di temperatura inaccettabili nelle successive fasi di lavorazione dell'impasto.

D'altra parte, la sola osservazione delle variazioni di temperatura, pur costituendo la prova di un'avvenuta variazione della potenza meccanica assorbita dal mescolatore, non permetteva tuttavia di poterne apprezzare il valore esatto; con la conseguenza che l'intero 25 ciclo di lavorazione avrebbe potuto comportare consumi energetici inutili, indesiderati e in alcuni casi eccessivi.

Rimaneva poi aperto il problema di come far variare con sufficiente rapidità la temperatura dell'impasto, in aggiunta alle variazioni di potenza ceduta, per adeguarla, istante per istante, alle condizioni ottimali di lavorazione.

30 La richiedente ha percepito che la soluzione del problema poteva essere trovata ricorrendo ad un controllo contemporaneo e costante nel tempo delle grandezze principali

in gioco durante il ciclo di lavorazione dell'impasto nel mescolatore chiuso, e cioè la potenza meccanica assorbita, governata tramite il numero di giri dei rotori, e la temperatura sviluppata dall'impasto, unitamente al fatto di utilizzare i movimenti del pistone del cilindro presente sulla tramoggia del mescolatore per adeguare 5 continuamente, tramite variazione della pressione esercitata sull'impasto, i valori di temperatura alle esigenze del ciclo produttivo prefissato per ottenere una uniforme dispersione della silice nell'impasto ed una regolare reazione chimica fra polimero, silice e silano.

In un suo primo aspetto l'invenzione riguarda un procedimento per la fabbricazione di 10 una mescola per pneumatici comprendente almeno una base polimerica, una carica di rinforzo in silice, un agente legante della silice, ulteriori additivi di prodotto e di processo, detto procedimento comprendendo almeno una prima fase di lavorazione di detti ingredienti per produrre un impasto ed almeno una seconda fase di lavorazione di detti ingredienti per addizionare a detto impasto un sistema reticolante e produrre detta 15 mescola, almeno detta prima fase di lavorazione essendo effettuata in un mescolatore chiuso comprendente un contenitore al cui interno ruota una coppia di rotori, una tramoggia per l'introduzione di detti ingredienti, un pistone disposto superiormente a detto contenitore, spostabile da e verso detta coppia di rotori per premere detti ingredienti tra i rotori, ed una bocca disposta inferiormente a detto contenitore per lo scarico di detto 20 impasto, detto processo essendo identificato da almeno due parametri indiretti di processo, rispettivamente la potenza assorbita da detta coppia di rotori e la temperatura di detto impasto, e da almeno due parametri diretti di processo, rispettivamente il numero di giri di detta coppia di rotori e la pressione esercitata da detto pistone, detto processo comprendendo le fasi di:

- 25 - controllare durante il ciclo di fabbricazione almeno i valori di detti due parametri indiretti di processo con un intervallo tra due controlli successivi non superiore a due minuti,
- governare l'andamento variabile di detti valori tramite la variazione di almeno uno di detti parametri diretti di processo, in modo tale da mantenere i valori di ciascuno di 30 detti parametri indiretti entro una propria fascia di valori predeterminati.

In particolare il procedimento viene specificatamente utilizzato per la fabbricazione di

mescole comprendenti almeno i seguenti ingredienti, in quantità variabili, per cento parti in peso (phr) di base polimerica, fra i seguenti limiti:

	Base polimerica	100
	Nero di carbonio	0-80
5	Silice	10-80
	Agente legante della silice	4% - 15% della silice
	Ossido di Zinco (ZnO)	1 - 3
	Acido stearico	0 - 3
	Antideterioranti	1 - 3
10	Olio plastificante	0 - 30
	Cera antiozono	0,5- 3
	Ingredienti chimici specifici	0 - 15

In accordo con questo aspetto dell'invenzione, le fasce di valori di detti parametri di processo sono predeterminate in relazione a ciascuna specifica mescola da produrre.

15 Preferibilmente, il metodo per predeterminare dette fasce di valori comprende almeno le seguenti fasi:

- a) determinare in una specifica mescola di riferimento i valori medi ed il relativo intervallo di tolleranza di detti valori per una pluralità di caratteristiche sia del relativo impasto sia della mescola, prima e dopo vulcanizzazione;
- 20 b) produrre una mescola campione utilizzando scelti parametri iniziali di processo;
- c) confrontare i valori di ciascuna di dette caratteristiche rilevati in detta mescola campione con i corrispondenti valori di detta mescola di riferimento;
- d) modificare almeno uno di detti parametri iniziali di processo in relazione ai valori rilevati in detta mescola campione che risultino esterni a detti intervalli di tolleranza;
- 25 e) ripetere le fasi b), c) e d) fino a quando tutti i valori di dette caratteristiche rilevati in detta mescola campione risultano contenuti entro detti intervalli di valori predeterminati;
- f) fissare come parametri di processo per ciascuna specifica mescola da produrre i valori medi e la fascia di variabilità di detti parametri di processo che generano valori di dette caratteristiche rilevati in detta mescola campione contenuti entro

detti intervalli di valori predeterminati.

Preferibilmente, il procedimento prevede di controllare nell'impasto della mescola campione, privo di sistema reticolante, i valori di viscosità e della percentuale di silano reagito con silice. Nella mescola campione, prima della vulcanizzazione, vengono preferibilmente controllati ancora i valori di viscosità e della percentuale di silano reagito con silice, insieme con i valori di certe caratteristiche reometriche.

Infine, nella mescola campione, dopo vulcanizzazione, vengono preferibilmente controllati i valori di densità e di alcune caratteristiche dinamometriche quali durezza, modulo di elasticità, carico di rottura ed allungamento.

10 In una esecuzione preferenziale del procedimento, detta prima fase di lavorazione di detti ingredienti comprende una fase di silicizzazione seguita da una fase di silanizzazione, detta fase di silicizzazione essendo condotta a temperatura sostanzialmente crescente, detta fase di silanizzazione essendo condotta a temperatura sostanzialmente costante e, più preferibilmente, in combinazione o in alternativa, con la velocità di rotazione di detti 15 rotori sostanzialmente costante.

Ancor più preferibilmente, detta fase di silicizzazione comprende almeno tre cicli di lavorazione condotti a differente velocità di rotazione di detti rotori, con dette velocità di rotazione progressivamente decrescenti, e con detta temperatura sostanzialmente crescente ottenuta almeno tre picchi di potenza erogata.

20 Preferibilmente, detti picchi di potenza vengono ottenuti mediante l'abbassamento di detto pistone verso detta coppia di rotori.

In un suo diverso aspetto l'invenzione riguarda una mescola di gomma per pneumatici comprendente almeno i seguenti ingredienti, in quantità variabili, per cento parti in peso (phr) di base polimerica, fra i seguenti limiti:

25	Base polimerica	100
	Nero di carbonio	0-80
	Silice	10-80
	Agente legante della silice	4% - 15% della silice
	Ossido di Zinco (ZnO)	1 - 3
30	Acido stearico	0 - 3
	Antideterioranti	1 - 3

Olio plastificante	0 - 30
Cera antiozono	0,5- 3
Ingredienti chimici specifici	0 - 15

che si caratterizza per il fatto di essere fabbricata con il procedimento secondo  
5 l'invenzione prima descritto.

In un suo ancor diverso aspetto l'invenzione riguarda un pneumatico per ruote di veicoli provvisto di una fascia battistrada in mescola di gomma comprendente una carica di silice in quantità compresa fra 40 a 80 parti in peso per 100 parti in peso della base polimerica ed un agente legante della silice in quantità compresa fra il 4% ed il 15% della  
10 carica di silice, caratterizzato dal fatto che detta mescola di gomma viene prodotta con il procedimento dell'invenzione.

Ad ogni modo la presente invenzione sarà meglio compresa con l'aiuto della descrizione che segue e delle figure indicate, fornite al solo scopo esemplificativo e non limitativo, delle quali:

15 la figura 1 mostra, in una rappresentazione schematica, un noto mescolatore chiuso discontinuo, con rotori di tipo tangenziale, per attuare il procedimento di confezione mescole secondo l'invenzione;  
la figura 2 mostra, in un diagramma cartesiano, le variazioni di valore dei principali parametri di processo durante un ciclo di produzione all'interno del  
20 mescolatore di figura 1.

Il dispositivo 1 comprende un contenitore in acciaio 2, al cui interno ruota una coppia di rotori 3 a forma di spirale interrotta (non illustrata) rotanti in senso contrario l'uno all'altro, una tramoggia di carico 4, un cilindro pneumatico od oleodinamico 5, posto all'estremo superiore del contenitore, una bocca di scarico chiusa da un otturatore 6, posta all'estremo inferiore del contenitore, un dispositivo 6' di azionamento  
25 dell'otturatore per l'apertura e la chiusura della bocca.

Il cilindro 5 a sua volta comprende un pistone, assialmente scorrevole rispetto al cilindro, costituito da uno stelo 7 terminante con una testa 8 destinata a chiudere la camera di lavoro dopo l'introduzione dei vari ingredienti e mantenere l'impasto 9 in lavorazione  
30 pressato tra i rotori ed il contenitore.

Il valore della pressione esercitata dal pistone sull'impasto in lavorazione fra i rotori può

essere controllato variando la corsa del pistone rispetto al cilindro, cioè la posizione della testa rispetto al contenitore, ed espresso in termini di detta corsa o di detta posizione, oppure variando direttamente il valore della pressione specifica esercitata con il pistone sul materiale in lavorazione, tramite il sistema (ad esempio oleodinamico o pneumatico)  
5 di azionamento del pistone.

Il procedimento di lavorazione meccanica dei materiali introdotti nel mescolatore 1 viene ora descritto facendo riferimento alle curve di figura 2 relative ad un'ipotetica formulazione di mescola e pertanto di carattere esclusivamente qualitativo, a solo scopo esemplificativo: è chiaro che ogni specifica formulazione di mescola potrà avere un  
10 proprio diagramma di riferimento.

La figura 2 illustra l'andamento dei principali parametri diretti e indiretti di processo, riferiti al tempo, nell'arco di un ciclo di lavoro, e precisamente la curva "n" del numero di giri della coppia di rotori, la curva "p" della potenza meccanica assorbita dall'impasto durante il ciclo di lavoro, la curva "t" della temperatura dell'impasto all'interno del  
15 dispositivo, la curva "e" relativa all'energia consumata durante il ciclo di lavoro, insieme con la sequenza degli spostamenti alternativi del pistone pressatore.

Nel grafico di figura 2 sulle ordinate sono riportate a sinistra le temperature ed il numero di giri della coppia di rotori, a destra i valori di potenza e di energia; sulle ascisse sono riportati in basso il tempo totale di ciclo, misurato in secondi, in alto i tempi parziali fra  
20 le successive movimentazioni del pistone pressatore.

La potenza è espressa in kW, i giri dei rotori in giri al minuto, la temperatura in gradi centigradi: per la misura della temperatura si possono utilizzare normali termocoppie standard, ad esempio quelle usuali in bimetallo Ferro-Costantana. Le termocoppie sono poste all'interno del contenitore, montate sulle spalle e/o sulla cuspide dell'otturatore  
25 della bocca di scarico.

I valori di temperatura sono controllati in modo continuo durante la lavorazione: i valori effettivi di temperatura dell'impasto in lavorazione, rispetto a quelli letti dalle termocoppie, possono richiedere di essere aumentati da 5 a 20 C° in dipendenza della fase di lavorazione e delle termocoppie utilizzate.

30 L'energia è determinata dall'integrale della curva di potenza in funzione del tempo: lo strumento integratore è applicato sui motori del mescolatore.

I parametri indiretti di processo, quali la potenza assorbita dalla coppia di rotori e la temperatura dell'impasto, sono controllati in fase di lavorazione secondo una sequenza temporale predeterminata con un intervallo tra due controlli successivi in genere non superiore a due minuti, preferibilmente non superiore a 30 secondi ed ancora più 5 preferibilmente non superiore a 15 secondi, in modo da poter correggere, in tempo reale, loro eventuali oscillazioni nell'ambito degli intervalli di tolleranza consentiti.

Tale frequenza è determinata sulla base della tipologia di mescola che si desidera approntare in quanto sensibilmente influenzata dall'inerzia termica posseduta dall'impasto in via di lavorazione: a titolo di esempio si ricorda che per particolari tipi di 10 mescole, molto veloci, detto intervallo ottimale di controllo dell'impasto è risultato essere dell'ordine del secondo.

Laddove necessario od opportuno, tali parametri indiretti di processo sono controllati ad intervalli ancora più ravvicinati, inferiori al secondo, durante le distinte fasi di lavorazione più sopra menzionate in modo da minimizzare l'entità degli scostamenti dei 15 valori di detti parametri rispetto al valor medio prefissato.

I dati relativi alle grandezze di processo misurati dagli strumenti prima citati sono tracciati, come visibile in figura 2, tramite un qualunque strumento di tipo noto reperibile in commercio.

A titolo indicativo e non limitativo, per il tracciamento delle curve di figura 2 è stato 20 usato lo strumento noto come "Registratore Videografico RSX Progeny" commercializzato dalla Leeds+Northrup.

Tale dispositivo è utilizzato per la registrazione su carta delle curve di figura 2 nonché per la gestione, registrazione, e visualizzazione dei dati e delle curve del processo.

All'inizio del ciclo di lavoro, il pistone è interamente sollevato per consentire 25 l'introduzione all'interno del mescolatore di una carica di materiale comprendente almeno un polimero o una miscela di polimeri, una carica di silice ed un agente legante della silice. La quantità di materiale caricato, dipendente dal volume del mescolatore, in questo caso è preferibilmente compresa fra 220 e 250 Kg ed il tempo di caricamento ( $t_i$ ) è di circa 25 secondi.

30 Come si nota dal diagramma di figura 2, durante tale periodo la curva della potenza meccanica assorbita evidenzia un valore minimo per il fatto che la coppia di rotori, già in

rotazione ad un elevato e costante numero (es: 40) di giri, non ha ancora iniziato la lavorazione meccanica dei materiali; in corrispondenza di tale tratto la curva relativa alla temperatura evidenzia una diminuzione dovuta al fatto che le termocoppie misurano la temperatura all'interno del contenitore che si sta raffreddando in seguito allo scarico 5 dell'impasto precedente ed alla successiva introduzione di nuovo materiale a temperatura ambiente.

L'intera quantità di silice può essere introdotta all'inizio del ciclo di lavorazione o preferibilmente in almeno due fasi distinte del suddetto ciclo.

Il materiale introdotto nel dispositivo e scaricato a fine ciclo dal mescolatore verrà qui di 10 seguito definito complessivamente con il termine impasto.

Finito il caricamento del materiale, il pistone viene abbassato per comprimere il materiale entro il contenitore; qui e nel seguito della descrizione i movimenti del pistone vengono sempre considerati istantanei, e rappresentati graficamente in figura 2 con rette parallele all'asse delle ordinate, provviste di una freccia che indica la direzione del movimento, in 15 chiusura verso l'asse delle ascisse. In seguito a tale abbassamento la potenza meccanica assorbita cresce rapidamente (A-B) fino a raggiungere un valore di picco (B) in quanto i rotori, mantenuti in rotazione a giri costanti, esercitano il massimo sforzo per sminuzzare e miscelare fra loro i componenti dell'impasto, che presentano ancora elevati valori di viscosità, ed anche la temperatura inizia a crescere. Successivamente, con il procedere 20 della miscelazione e dell'aumento di temperatura, la viscosità diminuisce e con essa anche l'assorbimento di potenza che si porta su valori inferiori (B-C) raggiungendo il valore C alla fine del periodo  $t_2$ , (circa 40"-50").

A questo punto, preferibilmente, il numero di giri dei rotori subisce una prima diminuzione (dell'ordine del 10%) e contemporaneamente il pistone viene sollevato, 25 cosicché la potenza assorbita si riduce fino al valore D: tuttavia, dopo pochi istanti, il pistone viene nuovamente abbassato ( $t_3$ ) provocando un nuovo picco E di potenza assorbita, dopo di che il valore cala nuovamente (durante  $t_4$ ) fino in F per la progressiva diminuzione di viscosità, collegata anche al continuo aumento di temperatura che raggiunge un valore di circa 90 °C.

30 Il sollevamento del pistone ottiene anche l'effetto di far precipitare verso i rotori quelle porzioni di cariche che, sfuggite all'impasto sotto forma di polveri fra il corpo del pistone

e la parete del contenitore, si siano accumulate sulla superficie di chiusura del dispositivo. Si riportano così le varie percentuali dei componenti dell'impasto ai valori predeterminati, premessa indispensabile per il conseguimento delle proprietà finali dell'impasto.

5 L'operazione di governare la lavorazione dell'impasto tramite il pistone, secondo una caratteristica dell'invenzione, permette di controllare nel tempo l'andamento della temperatura entro valori voluti e necessari per una corretta formazione del prodotto finale.

Infatti, il sollevamento del pistone, riducendo la pressione sul materiale in lavorazione, 10 gradua la crescita della temperatura con un gradiente predeterminato e comunque ha l'effetto di mantenere tale parametro entro valori accettabili per non pregiudicare le proprietà dell'impasto in lavorazione.

Parallelamente viene utilizzata la variazione del numero di giri dei rotori sia in funzione di ottimizzazione della lavorazione meccanica che del controllo della temperatura.

15 Il tempo di lavoro complessivo dall'inizio del ciclo fino al raggiungimento del punto F, per le mescole con carica di silice, può essere compreso fra 95 e 115 secondi.

Giunti al punto F si ritiene adeguata l'incorporazione della carica di silice nella matrice polimerica; si procede pertanto all'introduzione nel mescolatore degli ulteriori ingredienti. Preferibilmente in questa fase si introduce una residua quantità di silice, pari 20 a circa il 25% della quantità complessiva.

L'operazione viene effettuata sollevando il pistone (F-G) e mantenendolo in tale posizione per tutto il tempo ( $t_s$ ) necessario: durante questa operazione l'assorbimento di potenza si riduce a valori minimi (G-H) ed anche la temperatura dell'impasto cala, non solo per l'eliminazione della pressione del pistone ma anche in seguito all'introduzione di 25 ingredienti a temperatura ambiente, fra i quali possono essere compresi in particolare ingredienti liquidi, come l'olio plastificante, che favoriscono questo raffreddamento.

Esaурito il caricamento il pistone viene nuovamente abbassato e tenuto pressato contro l'impasto ( $t_b$ ) provocando un nuovo picco (K) di potenza assorbita ed un corrispondente aumento di temperatura.

30 Il tempo di lavoro complessivo dall'inizio del ciclo fino al raggiungimento del punto K, per le mescole con carica di silice, può essere compreso fra 175 e 195 secondi.

Successivamente si eseguono altri (uno o più) interventi sui parametri diretti di processo, cioè variazioni del numero di giri dei rotori (ad esempio due riduzioni del valore di circa il 40% ciascuna) e/o movimenti del pistone pressatore, con conseguenti picchi (J, M) di potenza assorbita, in combinazione o disgiuntamente fra loro, di durata ( $t_7$ ,  $t_8$ ,  $t_9$ ) prefissata, allo scopo di completare la dispersione e l'omogenizzazione nella matrice polimerica sia della silice che degli ulteriori ingredienti appena aggiunti.

5 Si ritiene che alla fine di questa fase di lavorazione, estesa dall'inizio del ciclo fino alla fine del periodo  $t_9$ , individuato sulla curva di potenza dal picco M conseguente all'ultimo abbassamento del pistone, sia stata raggiunta un'ottimale dispersione delle cariche nella 10 matrice polimerica: questa fase viene indicata come fase di silicizzazione.

Alla fine di questa fase, in accordo con l'invenzione, la temperatura dell'impasto ha raggiunto il suo valore massimo, dell'ordine di 140 °C, lungo un profilo termico sempre contenuto all'interno di un intervallo di valori prefissati.

15 Inizia ora la fase detta di silanizzazione, che occupa tutto il periodo successivo fino a fine ciclo, durante la quale avviene la reazione chimica di silanizzazione fra silano, silice e polimero.

20 In questa fase, la coppia di rotori ruota con un basso numero di giri (preferibilmente dell'ordine di circa 5 – 10 giri/min.) per mantenere sostanzialmente costante la temperatura; ciò è possibile in quanto, essendo già avvenuta la dispersione della silice nonché degli altri componenti nella matrice polimerica, non è più necessario impartire un elevato lavoro meccanico all'impasto.

25 In accordo con l'invenzione il parametro temperatura viene mantenuto ad un valore sostanzialmente costante fra i valori  $T_1$ , raggiunto in corrispondenza del picco M, e  $T_2$ , a fine ciclo, governando il sollevamento del pistone secondo sequenze successive predeterminate ( $t_{10}$ ,  $t_{11}$ ,  $t_{12}$ ,  $t_{13}$ ) evidenziate nel diagramma di figura 2, comprese fra i valori di picco M ed U della potenza assorbita.

30 In pratica, si mantiene sostanzialmente costante la temperatura grazie al calore immagazzinato nelle fasi precedenti, facendo intervenire il pistone solo per correggere eventuali scostamenti della temperatura dal valore medio prefissato, in particolare scostamenti più ampi della banda di oscillazione consentita intorno a detto valore medio.

A titolo di esempio si suppone che alla fine del periodo  $t_{11}$  la temperatura sia troppo

vicina al limite superiore di detta banda di oscillazione, in particolare con un forte gradiente in aumento; il sollevamento del pistone eseguito alla fine del periodo  $t_{11}$  determina un netto calo della potenza assorbita (Q,R,S) che riporta la temperatura entro i limiti prefissati.

5 Il tempo di completamento della silanizzazione a partire dall'inizio del ciclo (M) è compreso fra 252 e 278 secondi e la durata media della fase di silanizzazione è dell'ordine di 225 secondi.

Infine, si provvede a scaricare l'impasto.

L'operazione viene eseguita aprendo la bocca di scarico ed aumentando il numero di giri 10 della coppia di rotori riportandolo preferibilmente al valore di inizio ciclo. In questa fase la potenza assorbita evidenzia un nuovo valore di picco U che si riduce immediatamente in seguito allo scarico dell'impasto. L'energia mediamente consumata per l'intero ciclo di lavoro descritto, individuata dalla curva "e" in figura 2, è dell'ordine di 0.12 – 0.15 kWh/kg di mescola prodotta.

15 L'impasto estratto dal mescolatore alla temperatura di circa 140 °C viene trasformato in foglia e raffreddato a temperatura ambiente, quindi introdotto assieme all'agente reticolante in un mescolatore discontinuo chiuso. Questo può essere il medesimo mescolatore usato per le fasi precedenti oppure un ulteriore mescolatore, qui di seguito indicato come secondo mescolatore, per distinguerlo da quello già citato in precedenza, a 20 scopo di maggior chiarezza.

Nel secondo mescolatore si attua la fase di mescolazione necessaria alla dispersione nell'impasto del sistema vulcanizzante avendo cura di mantenere la temperatura al di sotto dei 110 °C per non innescare prematuri fenomeni di reticolazione.

25 Anche in questa fase il controllo della temperatura viene preferibilmente attuato, come precedentemente descritto, mediante movimenti del pistone in eventuale combinazione con variazioni del numero di giri dei rotori.

La lavorazione del materiale nel primo mescolatore, cioè la fase impasto, in particolare per mescole caricate con silice, condiziona le caratteristiche del materiale (mescola) ottenuto nelle successive fasi.

30 Infatti per il tipo di mescola a cui è diretto il procedimento dell'invenzione le fasi critiche sono quelle di silicizzazione e di silanizzazione attuate nella lavorazione dell'impasto nel

primo mescolatore. Le successive fasi attuate nel secondo mescolatore presentano criticità sensibilmente minore sul processo.

Vantaggiosamente, come del resto è evidente dal diagramma di figura 2, l'osservazione contemporanea istante per istante nel primo mescolatore dei principali parametri di processo consente di controllare se essi rimangano o meno all'interno di una fascia di valori di accettabilità già determinata in partenza, come sarà spiegato fra breve.

Nel caso in cui uno di tali parametri in un qualsiasi istante della lavorazione nel mescolatore sia al di fuori della fascia di accettabilità, si può procedere ad una immediata segnalazione dell'irregolarità ed alle necessarie modifiche di processo per riportare quel dato parametro nei limiti voluti.

La fascia di accettabilità entro cui possono oscillare i parametri di processo è fissata tenendo conto delle caratteristiche degli ingredienti usati e della variabilità che si è disposti ad accettare per una mescola di riferimento, anche in vista della sua precisa destinazione d'impiego.

Qui di seguito con l'espressione "mescola di riferimento" si intende indicare una mescola le cui caratteristiche fisiche e meccaniche siano tali da determinare, quando la mescola sia parte del prodotto finale, le prestazioni richieste da detto prodotto, ad esempio le prestazioni di una fascia battistrada.

Le caratteristiche di una "mescola di riferimento" comprendono quelle dell'impasto all'uscita dal primo mescolatore, quelle della mescola cruda estratta da un secondo mescolatore, in cui l'impasto uscito dal primo mescolatore è stato mescolato con il sistema reticolante, e quelle della mescola vulcanizzata.

Fra le caratteristiche più importanti dell'impasto estratto dal primo mescolatore ci sono la viscosità e la percentuale di silanizzazione, fra quelle della mescola cruda all'uscita dal secondo mescolatore ancora la viscosità e la percentuale di silanizzazione oltre alle caratteristiche reometriche, e fra quelle della mescola vulcanizzata, la dispersione degli ingredienti, la densità, la durezza, i moduli statici e dinamici, il valore di tangente delta.

Si supponga adesso che il procedimento descritto in precedenza con l'ausilio delle figure 1 e 2 sia un ciclo iniziale per la definizione del procedimento di produzione di una mescola e si voglia determinare la fascia di accettabilità dei parametri di processo.

Il procedimento per determinare tale fascia di accettabilità si attua come segue.

Si produce più volte, in condizioni di uniformità delle materie prime e di ottimale efficienza degli impianti e del macchinario, un numero significativo di cariche, sia d'impasto che di mescola, utilizzando il processo campione.

Si misurano le caratteristiche di quanto prodotto e si confrontano con quelle rispettivamente dell'impasto e della mescola di riferimento, e con i valori dei parametri di processo utilizzati.

Con una metodologia di calcolo di tipo statistico si determinano i limiti entro i quali ciascun parametro di processo può variare per ottenere caratteristiche di prodotto comprese entro i limiti prefissati.

10 A titolo puramente indicativo e non limitativo vengono forniti qui di seguito i limiti quantitativi entro i quali variano gli ingredienti nella composizione di una tipica mescola producibile con il processo secondo l'invenzione e la macchina di figura 1.

Le quantità degli ingredienti sono espresse come parti in peso per 100 parti (phr) di materiale polimerico:

15	Base polimerica	100
	Nero di carbonio	0-80
	Silice	10-80
	Agente legante	4% - 15% della silice
	Ossido di Zinco (ZnO)	1 - 3
20	Acido stearico	0 - 3
	antideterioranti	1 - 3
	olio plastificante	0 - 30
	Cera antiozono	0,5- 3
	Ingredienti chimici specifici	0 - 15

25 Tra le basi polimeriche, preferite risultano essere i polimeri o copolimeri a catena insatura ottenuti per polimerizzazione di dieni coniugati e/o monomeri vinilici alifatici o aromatici.

Più in particolare, le basi polimeriche possono essere scelte nel gruppo comprendente: gomma naturale, 1,4-cis polibutadiene, policloroprene, 1,4-cis poliisoprene, copolimeri 30 isoprene-isobutene eventualmente alogenati, butadiene-acrilonitrile, stirene-butadiene e terpolimeri stirene-butadiene-isoprene, ottenuti sia in soluzione che in emulsione,

terpolimeri etilene-propilene-diene e loro miscele.

La silice ha un'area superficiale, misurata secondo il metodo BET, preferibilmente compresa fra 100 e 300 m<sup>2</sup>/g; ad esempio la silice del tipo VN3 commercializzata dalla Degussa.

5 I leganti della silice sono dei silani e in particolare possono essere usati i seguenti:

bis(2-trietossisilil-propil)tetrasolfuro,

bis(3-trimetossisililpropil)tetrasolfuro,

bis(2-trimetossisilil-etyl)tetrasolfuro.

Preferenzialmente si usa il silano commercialmente noto con la sigla Si 69, cioè il bis(3-

10 trietossisilil-propil)tetrasulfano, commercializzato dalla Degussa.

Un tipico sistema reticolante per mescole caricate con silice è quello qui di seguito indicato, espresso come parti in peso degli ingredienti per 100 parti di materiale polimerico:

Zolfo	1 - 2
-------	-------

15 Difenilguanidina (DPG)	0.5 - 2
---------------------------	---------

Sulfenamide (CBS)	1 - 3
-------------------	-------

Premesso quanto sopra, a solo titolo di esempio si riportano adesso alcune tabelle in cui sono indicate le caratteristiche di una mescola di riferimento di determinata composizione e una ulteriore tabella relativa alle fasce di accettabilità dei valori dei

20 parametri di processo.

Più in particolare le tabelle si riferiscono a quanto segue:

la Tabella 1 indica i valori delle caratteristiche dell'impasto;

la Tabella 2 indica i valori delle caratteristiche della mescola cruda all'uscita dal secondo mescolatore;

25 la Tabella 3 indica i valori delle caratteristiche della mescola vulcanizzata;

la Tabella 4 indica le fasce di accettabilità dei valori dei principali parametri di processo per ottenere prodotti le cui caratteristiche rientrino negli intervalli di valori limite fissati in partenza.

Tali fasce di accettabilità sono definite dai limiti di tolleranza dello scostamento dal

30 valore medio riportati nelle colonne intestate con il simbolo  $\pm$ .

Le Tabelle si riferiscono alla lavorazione nel primo mescolatore di una carica di materiale

di 230 Kg, che è stata ottimizzata rispetto al volume del mescolatore ed alla sua densità. Il materiale introdotto nel primo mescolatore ha una composizione scelta fra quelle precedentemente indicate, in particolare costituita come qui di seguito specificato.

### RICETTA

5	SBR1712	75
	SBR1500	25
	Nero 234	30
	Silice VN3	35
	Silano	7
10	Acido Stearico	2
	Cera	1,5
	6PPD	1,5
	Resina stirenica	7,5
	Ossido di zinco predisperso all'80%	3,125
15	Zolfo al 95%	1
	Sulfenamide TBBS	1,5
	Ritardante PVI	0,2
	DPG80 Difenilguanidina predispersa all'80%	1,25

Tabella 1

Caratteristiche	Valore medio	Variabilità
Viscosità (ML 1+4 a 100 °C)	125	±5%
% silano reagito con silice	85	±3

20

La viscosità è misurata in unità Mooney con le modalità descritte nella norma ISO 289/1.

La percentuale di silano reagito con la silice è determinata ricorrendo ad un noto metodo di estrazione con solventi chimici, effettuato sui provini dell'impasto.

Tabella 2

Caratteristiche	Valore medio	Variabilità
Viscosità (ML 1+4 a 100 °C)	68	±5%
% silano reagito con silice	88	±3
Caratteristiche reometriche		

$M_L$ (dN*m)	2,3	±15%
$t_{10}$ (sec)	1,3	±10%
$t_{30}$ (sec)	2.0	±10%
$t_{60}$ (sec)	2.8	±10%
$t_{90}$ (sec)	4.2	±10%
$M_H$ (dN*m)	15.6	±6%

Le caratteristiche reometriche sono misurate in questo caso secondo le norme ISO 6502 utilizzando uno strumento del tipo MDR alla temperatura di 170 °C.

Le unità reometriche  $M_L$  ed  $M_H$  sono espresse in dN\*m (decimi di newton per metro) 5 corrispondenti allo sforzo iniziale ed allo sforzo massimo esercitato da un dispositivo oscillante nel provino di mescola riscaldato ad una data temperatura.

L'andamento della curva di vulcanizzazione presenta inizialmente una sella dove si ha il minimo sforzo, corrispondente a crudo allo stato plastico ( $M_L$ ), poi la curva risale progressivamente fino ad un valore massimo costante ( $M_H$ ) corrispondente al livello di 10 vulcanizzazione in cui lo strumento esercita il massimo sforzo.

Le caratteristiche indicate in Tabella 2 con i simboli  $t_{XX}$  sono espresse in secondi e ciascuna indica il tempo necessario per raggiungere la percentuale XX della differenza fra lo sforzo massimo e lo sforzo minimo.

La seguente Tabella 3 indica le caratteristiche di un provino della mescola estratta dal 15 secondo mescolatore dopo vulcanizzazione per 30' (minuti) alla temperatura di 151 °C.

Tabella 3

Caratteristica		Valore medio	Variabilità
Densità	(g/cm <sup>3</sup> )	1.198	±0.003
Modulo CA 0.5	(MPa)	1.5	±10%
Modulo CA 1	(MPa)	2.6	±10%
Modulo CA 3	(MPa)	11.0	±6%
Carico di rottura	(MPa)	20.2	non <18.2
Allungamento a rottura	(%)	550	non <490
Durezza	(IRHD)	73.5	±1.5

E'	a 23 °C (100Hz)	10.3	±5%
E''	a 23 °C (100Hz)	3.4	±5%
tan delta	a 23 °C (100Hz)	0.330	±10%
Dispersione X		>5	
Dispersione Y		>9	

La densità è misurata con la procedura definita nella norma ISO 2781.

Le caratteristiche dinamometriche sono espresse dai moduli misurati lungo la curva forza/deformazione tracciata in un diagramma cartesiano avente in ordinate le forze espresse in MPa e in ascissa le deformazioni.

Le modalità di prova sono definite nella norma ISO 37.

I simboli CA 0.5, 1, 3 riportati in Tabella 3 indicano il valore del carico misurato rispettivamente al 50%, al 100% e al 300% di deformazione del provino.

I simboli E', E'' indicano il valore assoluto dei componenti vettoriali del modulo complesso E\*; più precisamente il primo componente è relativo ad una parte della sollecitazione impartita e immagazzinata dal materiale e poi completamente restituita quando il provino ritorna allo stato normale, il secondo componente è relativo all'altra parte della sollecitazione assorbita dalla mescola e trasformata in energia termica non più recuperabile.

15 Tan delta rappresenta l'indice di isteresi e il suo valore è indicato dal rapporto E''/E'.

La dispersione X è un indice, ben noto ai tecnici, che esprime il grado di dispersione delle cariche di rinforzo nella base polimerica tramite un valore scelto in una scala da 1 a 10: più elevato è il valore, maggiore è l'uniformità della dispersione.

20 La dispersione Y è un indice, ben noto ai tecnici, che indica la presenza e le dimensioni degli agglomerati della carica di rinforzo nella base polimerica.

L'importanza di questo fattore è legata alla destinazione del prodotto finale: ad esempio, per le mescole battistrada una buona resistenza all'usura può dipendere più dall'assenza di agglomerati di grandi dimensioni che dall'uniformità della dispersione degli agglomerati.

Il valore della dispersione Y è scelto in una scala da 1 a 10, dove tuttavia, più elevato è il 25 valore, minore è la dimensione degli agglomerati. Il valore massimo, pari a 10, indica che non vi sono agglomerati aventi un diametro medio maggiore di 25  $\mu$ m.

La seguente Tabella 4 si riferisce ai valori dei parametri principali di processo nel primo mescolatore durante la lavorazione di un impasto con la ricetta citata in precedenza; la Tabella 4 riporta le fasce di accettabilità del valore di tali parametri per ottenere prodotti con le caratteristiche indicate nelle precedenti Tabelle 1-3. Nella colonna Fase i momenti presi in considerazione sono quelli più caratteristici e sono indicati con la stessa lettera riportata in figura 2.

Tabella 4

Fase	Tempo (sec)	±	Temperat. C°	±	Potenza (kW)	±	Energia (kWh)	±
C	75	±10%	75	±5	700	±15%	9	±10%
F	105	±10%	90	±5	600	±15%	12	±10%
K	185	±5%	110	±4	500	±15%	14	±5%
J	204	±5%	120	±4	550	±15%	20	±5%
M	265	±5%	135	±4	450	±15%	24	±5%
Q	380	±3%	135	±3	170	±10%	27	±3%
T	490	±3%	135	±3	150	±10%	30	±3%

Il procedimento è stato descritto in relazione ad una lavorazione in un mescolatore  
10 discontinuo con fasi identificate dalle curve del diagramma di figura 2, tuttavia il  
procedimento di lavorazione può essere diretto a mescole la cui ricettazione può  
richiedere tempi e temperature di lavorazione diversi da quelli di figura 2; oppure le fasi  
di silicizzazione e di silanizzazione possono avvenire in due momenti separati, cioè  
durante una prima lavorazione nel mescolatore seguita da uno scarico e preferibilmente  
15 anche da un raffreddamento dell'impasto, e quindi durante una nuova lavorazione  
dell'impasto ancora nel medesimo o in diverso mescolatore chiuso, prima di effettuare la  
lavorazione finale a mescola con l'incorporazione del sistema vulcanizzante.

Qualunque sia la soluzione adottata, il processo di fabbricazione si avvale di un sistema  
di archiviazione dei dati di partenza, quali ad esempio quelli relativi alla mescola di  
20 riferimento, e di gestione operativa dell'intero ciclo di fabbricazione della mescola. Tale  
sistema di archiviazione e gestione non viene descritto in quanto può essere basato su  
programmi di gestione dati di tipo noto. Si cita qui brevemente che il controllo dei vari

parametri di processo prevede l'invio dei segnali di misura verso un computer in cui tali segnali sono confrontati con valori predeterminati già memorizzati. Il sistema computerizzato prevede poi l'eventuale correzione dei parametri di processo.

Il procedimento dell'invenzione produce prodotti con caratteristiche di elevata e predeterminata uniformità.

Per dimostrare tale elevata uniformità di prodotto si sono posti fra loro a confronto il procedimento secondo l'invenzione descritto in precedenza e individuato dai valori della Tabella 4 e il procedimento della tecnica nota, effettuando con entrambi la produzione di una identica mescola nello stesso mescolatore discontinuo chiuso. Le caratteristiche da raggiungere con entrambi i procedimenti, tanto sull'impasto quanto sul prodotto finale, dopo vulcanizzazione, erano quelle indicate dai valori numerici definiti nelle Tabelle 1, 2 e 3.

Il procedimento noto è stato basato sul fatto di misurare sistematicamente le caratteristiche del prodotto impasto e del prodotto mescola, prima e dopo vulcanizzazione, limitandosi a registrare le variazioni dei parametri di processo, ed effettuando la selezione finale dei prodotti accettabili.

Il procedimento secondo l'invenzione si è invece basato sull'analisi continua, istante per istante, dell'andamento dei parametri principali di processo durante la fase impasto apportando automaticamente, in tempo reale, le necessarie correzioni quando il valore di tali parametri tendeva ad uscire dai limiti prefissati.

Si è verificato che il procedimento secondo la tecnica nota ha dilatato notevolmente l'intervallo dei tempi di ciclo, la banda di oscillazione della temperatura di lavorazione e la quantità di energia consumata rispetto al procedimento dell'invenzione. Inoltre ha portato alla confezione di un certo numero di impasti che hanno dovuto essere scartati in quanto, se introdotti nel secondo mescolatore e poi vulcanizzati, avrebbero dato luogo a mescole con caratteristiche al di fuori dei limiti di accettabilità.

In particolare, dei lotti di mescole prodotte con il procedimento noto l'1% ha dovuto essere scartato in quanto non rispondente alle caratteristiche prefissate, e la causa dello scarto, per il 30% di questi lotti, era dovuto al processo, mentre con il procedimento secondo l'invenzione lo scarto dovuto al processo è stato pari a zero.

In sostanza, il fattore di variabilità delle mescole ottenute con il procedimento noto è

risultato sensibilmente maggiore di quello delle mescole ottenute secondo l'invenzione.

Si può pertanto ragionevolmente affermare che il procedimento secondo l'invenzione produce impasti con una migliorata e ripetibile uniformità rispetto ai procedimenti noti.

Si conferma che il controllo istante per istante di tutti i principali parametri del ciclo di 5 lavorazione costituisce un notevole vantaggio permettendo di correggere eventuali anomalie di processo in tempo reale o, quantomeno, di fermare la lavorazione ad uno stadio preliminare evitando di produrre impasti e mescole non accettabili, con conseguente risparmio di materiali, tempo e consumi energetici.

Inoltre, l'andamento nel tempo di un dato parametro di processo è posto sempre in 10 relazione all'andamento degli altri parametri per cui, se la variazione di valore di un certo parametro, sia pure all'interno dell'intervallo dei valori ritenuti accettabili,—dovesse provocare la variazione del valore di un altro parametro al di fuori del suo intervallo di accettabilità, si avrebbe immediatamente l'osservazione di tale irregolarità con la possibilità di porvi immediatamente rimedio con una opportuna e predeterminata 15 correzione dei parametri diretti di processo.

Insomma, con il procedimento secondo l'invenzione non è più necessario effettuare tutte le verifiche prima citate sulla mescola finale per avere la garanzia di un prodotto accettabile.

In pratica, il procedimento secondo l'invenzione consente di attuare in situ e in tempo 20 reale la correzione di uno o più parametri principali di processo nel caso si superino certi valori di banda evitando la produzione di impasti e mescole irregolari.

Ad esempio si potrebbe avere un profilo termico più basso durante la fase di silanizzazione, con prolungamento della durata del ciclo oltre limiti accettabili.

Il sistema si autocorregge sulla base di indicazioni stabilite in precedenza, aumentando ad 25 esempio in questo caso il numero prestabilito di giri dei rotori o la pressione del pistone, o entrambi, con conseguente aumento della temperatura, in modo da far avvenire lo scarico del materiale all'interno degli intervalli di tempo, temperatura ed energia prefissati.

Va inoltre osservato che seguendo la tecnica nota era necessario verificare 30 sistematicamente sul prodotto vulcanizzato il valore dei moduli CA 0,5, CA1, CA3 applicando carichi su adatti provini ed esaminando le deformazioni, il tutto con prove

lunghe, con possibile variabilità nel tempo dei risultati di tali controlli, con lunghe attese prima di autorizzare la produzione di un nuovo lotto e/o l'impiego del materiale prodotto. Il procedimento secondo l'invenzione avendo definito le fasce di tolleranza dei principali parametri di processo comporta il vantaggio di evitare l'esecuzione di laboriose analisi 5 sul prodotto finito o eventuali analisi su materiali in corso di lavorazione nel dispositivo discontinuo.

In pratica, il benessere non viene più dato esaminando tutte le caratteristiche della mescola finale bensì i parametri di processo ed un limitatissimo numero di caratteristiche di prodotto, riuscendo così a ridurre i costi e contemporaneamente a migliorare 10 l'affidabilità dei risultati.

Vantaggiosamente, il controllo dei parametri principali di processo di prima fase invece della verifica sistematica della mescola finale, riduce i costi e migliora l'affidabilità dei risultati.

Si pone poi in evidenza come la conoscenza istante per istante dei parametri di processo 15 nel primo mescolatore e della loro fascia di tollerabilità consenta di ripetere nel tempo i valori degli stessi parametri a garanzia dell'ottenimento di cicli successivi attuati tutti con un sostanziale uguale consumo energetico ottimizzato in partenza.

Preferibilmente poi il consumo di energia viene controllato istante per istante contemporaneamente all'andamento delle altre grandezze a partire dall'inizio del ciclo di 20 lavoro fino al momento di scarico dell'impasto.

Risulta poi chiaro che l'invenzione non è limitata strettamente a quanto precedentemente descritto ma che si intendono comprese anche tutte quelle soluzioni e quegli accorgimenti alternativi, ancorché qui non espressamente descritti, tuttavia per ogni tecnico dell'arte facilmente deducibili sulla base della presente soluzione inventiva.

25 Ad esempio, il procedimento è valido anche nel caso in cui le fasi di lavorazione siano attuate in un dispositivo discontinuo con coppia di rotori compenetranti.

## R I V E N D I C A Z I O N I

1. Procedimento per la fabbricazione di una mescola per pneumatici comprendente almeno una base polimerica, una carica di rinforzo in silice, un agente legante della silice, ulteriori additivi di prodotto e di processo, detto procedimento comprendendo
  - 5 almeno una prima fase di lavorazione di detti ingredienti per produrre un impasto ed almeno una seconda fase di lavorazione di detti ingredienti per addizionare a detto impasto un sistema reticolante e produrre detta mescola, almeno detta prima fase di lavorazione essendo effettuata in un mescolatore chiuso comprendente un contenitore al cui interno ruota una coppia di rotori, una tramoggia per l'introduzione di detti ingredienti, un pistone disposto superiormente a detto contenitore, spostabile da e verso detta coppia di rotori per premere detti ingredienti tra i rotori, ed una luce disposta inferiormente a detto contenitore per lo scarico di detto impasto, detto processo essendo identificato da almeno due parametri indiretti di processo, rispettivamente la potenza assorbita da detta coppia di rotori e la temperatura di detto impasto, e da almeno due parametri diretti di processo, rispettivamente il numero di giri di detta coppia di rotori e la pressione esercitata da detto pistone, detto processo comprendendo le fasi di:
    - controllare durante il ciclo di fabbricazione almeno i valori di detti due parametri indiretti di processo, con un intervallo tra due controlli successivi non superiore a due minuti;
    - governare l'andamento variabile di detti valori tramite la variazione di almeno uno di detti parametri diretti di processo, in modo tale da mantenere i valori di ciascuno di detti parametri indiretti entro una propria fascia di valori predeterminati.
- 25 2. Procedimento come a rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto intervallo è inferiore ad un secondo.
3. Procedimento come a rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto di essere utilizzato per la fabbricazione di mescole comprendenti almeno i seguenti ingredienti, in quantità variabili, per cento parti in peso (phr) di base polimerica, fra i seguenti limiti:
 

30 Base polimerica	100
Nero di carbonio	0-80

Silice	10-80
Agente legante della silice	4% - 15% della silice
Ossido di Zinco (ZnO)	1 - 3
Acido stearico	0 - 3
5 Antideterioranti	1 - 3
Olio plastificante	0 - 30
Cera antiozono	0,5- 3
Ingredienti chimici specifici	0 - 15

4. Procedimento come a rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto di predeterminare dette fasce di valori in relazione a ciascuna specifica mescola da produrre.

10 5. Procedimento come a rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il metodo per predeterminare dette fasce di valori comprende almeno le seguenti fasi:

15 a) determinare in una specifica mescola di riferimento i valori medi e la relativa fascia di variabilità di detti valori per una pluralità di caratteristiche sia del relativo impasto sia della mescola, prima e dopo vulcanizzazione;

20 b) produrre una mescola campione utilizzando scelti parametri iniziali di processo;

c) confrontare i valori di ciascuna di dette caratteristiche rilevati in detta mescola campione con i corrispondenti valori di detta mescola di riferimento;

d) modificare almeno uno di detti parametri iniziali di processo in relazione ai valori rilevati in detta mescola campione che risultino esterni a detta fascia di variabilità;

25 e) ripetere le fasi b), c) e d) fino a quando tutti i valori di dette caratteristiche rilevati in detta mescola campione risultano contenuti entro dette fascie di valori predeterminati;

f) fissare come parametri di processo per ciascuna specifica mescola da produrre i valori medi e l'ambito di variabilità di detti parametri di processo che generano valori di dette caratteristiche rilevati in detta mescola campione contenuti entro dette fascie di valori predeterminati.

30 6. Procedimento come a rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto di controllare nell'impasto della mescola campione, privo di sistema reticolante, i valori di viscosità e della percentuale di silano reagito con silice.

7. Procedimento come a rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto di controllare della mescola campione, prima della vulcanizzazione, i valori della viscosità, della percentuale di silano reagito con silice, e delle caratteristiche reometriche.
8. Procedimento come a rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto di controllare della mescola campione, dopo vulcanizzazione, i valori di densità, di durezza, di modulo di elasticità, di carico di rottura e di allungamento.
9. Procedimento come a rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che detta prima fase di lavorazione di detti ingredienti comprende una fase di silicizzazione seguita da una fase di silanizzazione, detta fase di silicizzazione essendo condotta a temperatura sostanzialmente crescente, detta fase di silanizzazione essendo condotta a temperatura sostanzialmente costante.
10. Procedimento come a rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che detta fase di silicizzazione comprende almeno tre cicli di lavorazione condotti a differente velocità di rotazione di detti rotor, con dette velocità di rotazione progressivamente decrescenti.
11. Procedimento come a rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che in detta fase di silicizzazione, detta temperatura sostanzialmente crescente viene ottenuta con almeno tre picchi di potenza erogata.
12. Procedimento come a rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che detti picchi di potenza vengono ottenuti mediante l'abbassamento di detto pistone verso detta coppia di rotor.
13. Procedimento come a rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che detta fase di silanizzazione viene condotta con detta velocità di rotazione di detti rotor sostanzialmente costante.
14. Procedimento come a rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che detti parametri indiretti di processo comprendono l'energia assorbita da detta coppia di rotor.
15. Mescola di gomma per pneumatici comprendente almeno i seguenti ingredienti, in quantità variabili, per cento parti in peso (phr) di base polimerica, fra i seguenti limiti:

Base polimerica	100
Nero di carbonio	0-80
Silice	10-80

Agente legante della silice 4% - 15% della silice

Ossido di Zinco (ZnO) 1 - 3

Acido stearico 0 - 3

Antideterioranti 1 - 3

5 Olio plastificante 0 - 30

Cera antiozono 0,5- 3

Ingredienti chimici specifici 0 - 15

caratterizzata dal fatto di essere stata fabbricata con un procedimento come a rivendicazione 1.

10 16. Pneumatico per ruote di veicoli provvisto di una fascia battistrada in mescola di gomma comprendente una carica di silice in quantità compresa fra 40 a 80 parti in peso per 100 parti in peso del polimero di base ed un agente legante della silice in quantità compresa fra il 4% ed il 15% della carica di silice caratterizzato dal fatto che detta mescola di gomma è stata prodotta con un procedimento come a rivendicazione

15 1.

**R I A S S U N T O**

In un procedimento per la fabbricazione di una mescola per pneumatici comprendente una base polimerica, silice ed un agente legante della silice, in un dispositivo mescolatore discontinuo si lavora un impasto comprendente i citati materiali unitamente ad ingredienti vari, controllando continuamente che le curve della potenza erogata, dell'energia assorbita e della temperatura all'interno del mescolatore siano comprese entro una fascia di valori predeterminati, in modo tale da evitare o comunque ridurre in modo sostanziale le verifiche sistematiche sulla mescola finale, preliminari per il benestare alla ripetizione del prodotto e del procedimento.

Il procedimento prevede ancora di governare l'andamento delle curve di potenza e di temperatura tramite la regolazione del numero di giri dei rotori ed i movimenti di un pistone, di cui è dotato il dispositivo, in un senso o in senso opposto contro l'impasto in lavorazione, in modo tale da mantenere i parametri di processo dell'impasto entro determinati valori di fascia.

